

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 153**

51 Int. Cl.:

C07C 17/386 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C01B 7/19 (2006.01)

C07C 17/38 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2009 E 16194071 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 3147274**

54 Título: **Procedimientos para la separación de 3,3,3-trifluoropropeno y fluoruro de hidrógeno**

30 Prioridad:

21.02.2008 US 30365 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.02.2019

73 Titular/es:

**THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington DE 19801, US**

72 Inventor/es:

KNAPP, JEFFREY, P.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 699 153 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimientos para la separación de 3,3,3-trifluoropropeno y fluoruro de hidrógeno

Antecedentes

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere en general a procedimientos para separar HF de fluoroolefinas.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 La fabricación química de fluoroolefinas puede producir mezclas de las fluoroolefinas deseadas y fluoruro de hidrógeno (HF). La separación de fluoroolefinas y HF no siempre se logra fácilmente. Los métodos de destilación y decantación son con mucha frecuencia ineficaces para la separación de estos compuestos. El lavado con agua puede ser eficaz, pero requiere el uso de grandes cantidades de disoluciones de lavado y produce residuos excesivos así como producto húmedo que debe secarse posteriormente. Por lo tanto, existe la necesidad de métodos nuevos de separación de HF de fluoroolefinas.

- 15 El documento de patente de EE.UU. 2006/0106263 A1, describe procedimientos para producir hidrofluoroolefinas, y procedimientos para separar hidrofluoroolefinas de hidrofluorocarbonos y fluoruro de hidrógeno mediante destilación azeotrópica. Una hidrofluoroolefina referida en el anterior documento es HFC-1243zf (3,3,3-trifluoropropeno), pero no se describen azeótropos específicos.

Compendio

- 20 La presente invención proporciona un procedimiento para la separación de HF de una mezcla que comprende HFC-1243zf, HF, y al menos uno de HFC-254fb o HFC-254eb, comprendiendo dicho procedimiento: a) añadir un agente separador a la mezcla que comprende HFC-1243zf, HF, y al menos uno de HFC-254fb o HFC-254eb, formándose así una segunda mezcla; b) destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF y agente separador, y una primera composición de cola que comprende HFC-1243zf y al menos uno de HFC-254fb o HFC-254eb; c) condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo (i) una fase rica en agente separador, y (ii) una fase rica en HF; y d) 25 reciclar la fase rica en agente separador de vuelta a la primera etapa de destilación.

La presente invención también proporciona el uso de un agente separador para separar HF de una mezcla que comprende HFC-1243zf, HF, y al menos uno de HFC-254fb o HFC-254eb.

- 30 La descripción general anterior y la siguiente descripción detallada son únicamente ilustrativas y explicativas y no son restrictivas de la invención, como se define en las reivindicaciones anexas. Los procedimientos basados en azeótropo descritos a continuación se reivindican en la solicitud parental y no forman parte de la invención.

Breve descripción de los dibujos

Una realización se ilustra en la figura anexa para mejorar la comprensión de los conceptos como se presentan en la presente memoria.

- 35 La Figura 1 es una ilustración de una realización de un procedimiento para separar HFC-1243zf y al menos uno de HFC-254eb y HFC-254fb de una mezcla que comprende HFC-1243zf, HF y dicho al menos uno de HFC-254eb y HFC-254fb por destilación azeotrópica, en donde un agente separador suplementario se alimenta a la destilación.

Los expertos en la técnica apreciarán que los objetos en las figuras se ilustran con fines de simplicidad y claridad y no han sido dibujados necesariamente a escala. Por ejemplo, las dimensiones de algunos de los objetos en las figuras pueden exagerarse con respecto a otros objetos para ayudar a mejorar la comprensión de las realizaciones.

40 Descripción detallada

Muchos aspectos y realizaciones se han descrito anteriormente y son meramente ilustrativos y no limitativos. Después de leer esta memoria, los expertos en la técnica apreciarán que son posibles otros aspectos y realizaciones sin desviarse del alcance de la invención.

- 45 Otras características y ventajas de una o más de las realizaciones resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, y a partir de las reivindicaciones.

1. Definiciones y aclaración de términos

Antes de abordar los detalles de las realizaciones descritas a continuación, se definen o aclaran algunos de los términos.

El fluoruro de hidrógeno (HF, anhidro) es un producto químico comercialmente disponible o se puede producir mediante métodos conocidos en la técnica.

5 El 3,3,3-trifluoropropeno (HFC-1243zf, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) puede prepararse mediante métodos conocidos, tales como dedeshidrofluoración de 1,1,1,2-tetrafluoropropano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ o HFC-254fb) o 1,1,1,3-tetrafluoropropano ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$ o HFC-254eb). El HFC-254fb está comercialmente disponible o se puede producir por la reacción de ClF con $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (N. N. Chuvatkin, *et al.*, Zh. Org. Khim., 18 (1982) 946), por la fluoración de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ con HgF_2 , y por la reducción de Zn de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ (R. N. Hazeldine, *et al.*, J. Chem. Soc., (1953) 1199) o $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFBr}$ (P. Tarrant, *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 2783). El HFC-254eb está comercialmente disponible o se puede producir por la adición de fluorometano y trifluoroetileno con un catalizador de pentafluoruro de antimonio, como se describe por ejemplo en el documento de patente de EE.UU. 6.184.426.

10 El HFC-1243zf también puede producirse por fluoración de 1,1,1,3-tetracloropropano ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ o HCC-250fb) con fluoruro de hidrógeno sobre un catalizador de fluoración, tal como catalizadores de fluoruro de cromo/alúmina u óxido de cromo. El HCC-250fb puede prepararse mediante procedimientos conocidos en la técnica tales como los descritos en los documentos de patente de EE.UU. 4.605.802 y 5.705.779 por una reacción de adición de tetracloruro de carbono y etileno.

Se ha descubierto que el HFC-1243zf forma una composición azeotrópica binaria con HF. La composición azeotrópica comprende aproximadamente 72,0% en moles de HFC-1243zf y aproximadamente 28,0% en moles de HF a 29,8°C y 735 kPa (106,6 psia). Además, la composición azeotrópica comprende aproximadamente 76,2% en moles de HFC-1243zf y aproximadamente 23,8% en moles de HF a 79,7°C y 2.503 kPa (363 psia).

20 El equipo de procedimiento para todos los procedimientos descritos en la presente memoria y las líneas de alimentación asociadas, líneas de efluente y unidades asociadas pueden construirse a partir de materiales resistentes al fluoruro de hidrógeno. Los materiales de construcción típicos, bien conocidos en la técnica, incluyen aceros inoxidables, en particular de tipo austenítico, y las aleaciones ricas en níquel bien conocidas tales como aleaciones níquel-cobre Monel®, aleaciones basadas en níquel Hastelloy® y aleaciones níquel-cromo Inconel®.

25 La destilación azeotrópica es un procedimiento en el que una columna de destilación se hace funcionar en condiciones que causen que se formen una o más composiciones azeotrópicas o similares a azeótropos, y facilite de ese modo la separación de los componentes de la mezcla. Las destilaciones azeotrópicas pueden tener lugar cuando sólo los componentes de la mezcla a separar están destilados, o cuando se añade un agente separador que forme un azeótropo con uno o más de los componentes de la mezcla inicial. Los agentes separadores que actúan de esta manera, es decir, que forman un azeótropo con uno o más de los componentes de la mezcla que se tienen que separar facilitando así la separación de esos componentes por destilación, se denominan más comúnmente agentes azeotrópicos o agentes separadores azeotrópicos.

30 En destilaciones convencionales o azeotrópicas, el destilado de cabeza o la corriente destilada que sale de la columna se puede condensar usando condensadores de reflujo convencionales. Al menos una parte de esta corriente condensada se puede devolver a la parte superior de la columna como reflujo y recuperar el resto como producto o para procesamiento opcional. La relación del material condensado que se devuelve a la parte superior de la columna como reflujo con respecto al material retirado como destilado se refiere comúnmente como la relación de reflujo. Los compuestos y el agente separador que salen de la columna como destilado o corriente de la cola de destilación se pueden hacer pasar después a una torre de rectificación o segunda columna de destilación para la separación usando destilación convencional o se pueden separar por otros métodos, tal como decantación. Si se desea, el agente separador se puede reciclar después de vuelta a la primera columna de destilación para reutilización.

35 Las condiciones específicas que se pueden usar para poner en práctica la invención dependen de una serie de parámetros, tales como el diámetro de la columna de destilación, los puntos de alimentación, número de etapas de separación en la columna, entre otros. En una realización, la presión de funcionamiento del sistema de destilación puede variar de aproximadamente 0,5 a 50,5 MPa (de 5 a 500 psia); en otra realización, de aproximadamente 2 a 40,5 MPa (de 20 a 400 psia). Normalmente, un aumento de la relación de reflujo da como resultado un aumento de la pureza de la corriente del destilado, aunque generalmente la relación de reflujo varía entre 1/1 y 200/1. La temperatura del condensador, que está situado adyacente a la parte superior de la columna, es normalmente suficiente para condensar de manera sustancialmente completa el destilado que sale de la parte superior de la columna, o es la temperatura requerida para lograr la relación de reflujo deseada por condensación parcial.

Los problemas asociados a la destilación convencional se pueden resolver por un procedimiento de destilación usando agentes separadores. La dificultad en aplicar este método es que no existe una manera conocida, escasa en experimentación, de prever cuál compuesto, en caso de haberlo, será un agente separador eficaz.

55 Como se usa en la presente memoria, por "esencialmente libre de" se entiende, que una composición contiene menos de aproximadamente 100 ppm (base en moles), menos de aproximadamente 10 ppm o menos de aproximadamente 1 ppm, del componente especificado. Si una composición está esencialmente libre de más de un

componente, luego la concentración total de esos componentes es menor que aproximadamente 100 ppm, menor que aproximadamente 10 ppm, o menor que aproximadamente 1 ppm.

El fluoruro de hidrógeno (HF, anhidro) es un producto químico disponible en el mercado o puede producirse mediante métodos conocidos en la técnica.

- 5 Por agente separador se entiende cualquier compuesto que, cuando se añade a una primer mezcla, forma uno o más azeótropos con los componentes de la mezcla para facilitar la separación de los componentes de la mezcla. Como se usa en la presente memoria, la expresión "agente separador" y "agente de separación" se usan indistintamente y se deben de interpretar como que tienen idéntico significado.

- 10 La expresión "agente separador" se usa en la presente memoria para describir cualquier compuesto que es eficaz en la separación de fluoroolefinas de mezclas que comprenden HF y fluoroolefina en un procedimiento de destilación azeotrópica. Incluidos como agentes separadores útiles están aquellos compuestos que forman azeótropos con uno o más de los componentes de una mezcla, que incluyen fluoroolefinas, HF, y posibles hidrofluorocarburos para los cuales el punto de ebullición de al menos uno de dichos azeótropos es menor que el punto de ebullición del azeótropo fluoroolefina/HF.

- 15 Los agentes separadores se pueden seleccionar del grupo que consiste en hidrocarburo, clorocarburo, clorofluorocarburo, hidroclofluorocarburo, hidrofluorocarburo, perfluorocarburo, fluoroéteres, HFPO, SF₆, cloro, hexafluoroacetona, y mezclas de los mismos.

- 20 Los agentes separadores hidrocarbonados comprenden compuestos que contienen de 1 a 5 átomos de carbono e hidrógeno. Los agentes separadores hidrocarbonados pueden ser compuestos lineales, ramificados, cíclicos, saturados o insaturados. Los ejemplos representativos de agentes separadores hidrocarbonados incluyen, pero no se limitan a, metano, etano, etileno, acetileno, vinilacetileno, propano, propileno, propino, ciclopropano, ciclopropeno, propadieno, n-butano, isobutano, 1-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno, 2,2-dimetilpropano, cis-2-buteno, trans-2-buteno, 1-butino, n-pentano, isopentano, neopentano, ciclopentano, 1-penteno, 2-penteno, y mezclas de los mismos.

- 25 Los agentes separadores clorocarbonados comprenden compuestos que contienen carbono, cloro y opcionalmente hidrógeno, que incluyen, pero no se limitan a, cloruro de metileno (CH₂Cl₂), y cloruro de metilo (CH₃Cl).

- 30 Los agentes separadores clorofluorocarbonados (CFC) comprenden compuestos con carbono, cloro y flúor. Los ejemplos representativos de CFC, incluyen pero no se limitan a, diclorodifluorometano (CFC-12), 2-cloro-1,1,2-trifluoroetileno, cloropentafluoroetano (CFC-115), 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (CFC-114), 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (CFC-114a), 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (CFC-113), 1,1,1-tricloro-2,2,2-trifluoroetano (CFC-113a), 1,1,2-tricloro-1,2,3,3,3-pentafluoropropano (CFC-215bb), 2,2-dicloro-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (CFC-216aa), 1,2-dicloro-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (CFC-216ba), 2-cloro-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (CFC-217ba), 2-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (CFC-1215xc), y mezclas de los mismos.

- 35 Los agentes separadores hidroclofluorocarbonados (HCFC) comprenden compuestos con carbono, cloro, flúor e hidrógeno. Los ejemplos representativos de HCFC, incluyen pero no se limitan a, diclorofluorometano (HCFC-21), 1,1-dicloro-3,3,3-trifluoroetano (HCFC-123), 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano (HCFC-124), 1-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (HCFC-124a), 2-cloro-1,1,1-trifluoroetano (HCFC-133a), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 2-cloro-1,1-difluoroetileno (HCFC-1122), y mezclas de los mismos.

- 40 Los agentes separadores hidrofluorocarbonados (HFC) comprenden compuestos que contienen carbono, hidrógeno y flúor. Los ejemplos representativos de HFC, incluyen pero no se limitan a, 1,1,2-trifluoroetileno (HFC-1123), 1,1-difluoroetileno (HFC-1132a), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf), y mezclas de los mismos.

- 45 Los agentes separadores perfluorocarbonados (PFC) comprenden compuestos únicamente con carbono y flúor. Los ejemplos representativos de PFC, incluyen pero no se limitan a, hexafluoroetano (PFC-116), octafluoropropano (PFC-218), 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butino (PFBY-2), hexafluoropropileno (HFP, PFC-1216), hexafluorociclopropano (PFC-C216), octafluorociclobutano (PFC-C318), decafluorobutano (PFC-31-10, cualquier isómero o isómeros), 2,3-dicloro-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (PFC-1316mxx), octafluoro-2-buteno (PFC-1318my, cis y trans), hexafluorobutadieno (PFC-2316), y mezclas de los mismos.

- 50 Los agentes separadores de fluoroéter comprenden compuestos con carbono, flúor, opcionalmente hidrógeno y al menos un oxígeno del grupo éter. Los ejemplos representativos de fluoroéteres incluyen, pero no se limitan a, trifluorometil-difluorometil éter (CF₃OCHF₂, HFOC-125E), 1,1-difluorodimetil éter, tetrafluorodimetiléter (HFOC-134E), difluorometil metil éter (CHF₂OCH₃, HFOC-152aE), pentafluoroetil metil éter, y mezclas de los mismos.

Otros compuestos varios que pueden ser útiles como agentes separadores incluyen HFPO (óxido de hexafluoropropileno), cloro (Cl₂), hexafluoroacetona, PMVE (perfluorometilviniléter), PEVE (perfluoroetilviniléter), y mezclas de los mismos.

- 55 Los agentes separadores como los anteriormente descritos están comercialmente disponibles o se pueden producir mediante métodos conocidos en la técnica.

Como se usa en la presente memoria, los términos y expresiones "comprende," "que comprende," "incluye," "que incluye," "tiene," "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos, pretenden abarcar una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un procedimiento, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no está necesariamente limitado a sólo esos elementos sino que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o inherentes a dicho procedimiento, método, artículo o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a un o incluyente y no a un o excluyente. Por ejemplo, una condición A o B se satisface por uno cualquiera de lo siguiente: A es verdad (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es verdad (o está presente) y tanto A como B son verdad (o están presentes).

También, se emplean los términos "un" o "uno" para describir elementos y componentes descritos en la presente memoria. Esto se lleva a cabo solamente por conveniencia y para proporcionar un sentido general del alcance de la invención. Esta descripción debe considerarse que incluye uno o al menos uno y el singular también incluye el plural a menos que sea evidente que se quiere decir otra cosa.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos y expresiones técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado como lo entienden comúnmente los expertos en la técnica, a los cuales pertenece esta invención. Pese a que pueden usarse métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria para la práctica o ensayos de realizaciones de la presente invención, a continuación se describen métodos y materiales adecuados. En caso de conflicto, la presente memoria descriptiva, incluyendo las definiciones, prevalecerá. Además, los materiales, métodos y ejemplos son solo ilustrativos y no pretender ser limitativos.

20 2. Separación de HFC-254 de HFC-1243zf y HF

Como se ha indicado anteriormente, el HFC-1243zf puede ser producido por dedeshidrofluoración de ciertos isómeros de HFC-254 (tetrafluoropropano). Por HFC-254 se entiende, cualquier isómero de tetrafluoropropano y cualquier combinación de cualquier isómero de tetrafluoropropano que pueda producir HFC-1243zf en la dehidrofluorination. Los isómeros de tetrafluoropropano incluyen HFC-254eb (1,1,1,2-tetrafluoropropano) y HFC-254fb (1,1,1,3-tetrafluoropropano).

Se puede añadir un agente separador para permitir la separación del HF resultante de HFC-1243zf y HFC-254eb y/o HFC-254fb.

Por ejemplo, la mezcla de HF, HFC-1243zf, HFC-254eb y/o HFC-254fb puede formarse mediante cualquier medio práctico, tal como por alimentación de al menos uno de HFC-254fb o HFC-254eb sobre un catalizador de óxido de cromo a temperatura elevada. La mezcla de HF, HFC-1243zf, HFC-254eb y/o HFC-254fb se puede alimentar a la columna de destilación. También se alimenta luego un agente separador adecuado a la columna de destilación, ya sea como una corriente separada o mezclado con la mezcla de HF/HFC-1243zf/HFC-254fb y/o HFC-254eb antes de alimentarlo a la columna de destilación. La columna de destilación se hace funcionar después en condiciones suficientes para formar una composición azeotrópica de bajo punto de ebullición entre el agente separador y HF, con el HF y agente separador retirado como el destilado de la columna y HFC-1243zf, HFC-254eb y/o HFC-254fb recuperados de las colas de las columnas esencialmente libres de HF. El HFC-1243zf se puede separar luego del HFC-254eb y/o HFC-254fb mediante cualquier medio habitual que incluye destilación convencional, recuperándose el HFC-1243zf como producto y reciclándose opcionalmente el HFC-254eb y/o HFC-254fb de vuelta a la etapa de reacción para producir HFC-1243zf.

Así, la invención proporciona un procedimiento para separar HF de una mezcla que comprende HFC-1243zf, HF, y al menos uno de HFC-254eb o HFC-254fb. El procedimiento comprende:

a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende HFC-1243zf, HF, y al menos uno de HFC-254eb o HFC-254fb formando así una segunda mezcla;

b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF y agente separador y una primera composición de cola que comprende HFC-1243zf y al menos uno de HFC-254eb o HFC-254fb;

c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo (i) una fase rica en agente separador y (ii) una fase rica en HF; y

d. reciclar la fase rica en agente separador de vuelta a la primera etapa de destilación.

En otra realización, el procedimiento puede comprender además alimentar la fase rica en HF a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende un azeótropo de agente separador y HF y una segunda composición de cola que comprende HF esencialmente libre de agente separador. En otra realización, el procedimiento puede comprender además reciclar dicha segunda composición de destilado de vuelta a las dos fases líquidas.

Con referencia ahora a la Figura 1, se alimenta una corriente que comprende HF, HFC-1243zf, y al menos uno de HFC-254eb o HFC-254fb a una primera columna 110 de destilación por la corriente 100. También, se alimenta una corriente rica en agente separador a esta columna por la corriente 190. La columna 110 se hace funcionar en condiciones que causen que HF se destile por la cabeza con el agente separador debido a la influencia del azeótropo de HF/agente separador de bajo punto de ebullición. Se alimenta suficiente agente separador a esta primera columna por la corriente 190 de tal modo que se pueda obtener HFC-1243zf y HFC-254eb o HFC-254fb esencialmente libre de agente separador y HF como el producto de cola de la columna 110 por la corriente 120. El HFC-1243zf y HFC-254eb o HFC-254fb en la corriente 120 se pueden separar después opcionalmente entre sí por destilación convencional y el HFC-254eb o HFC-254fb se recicla opcionalmente de vuelta a un reactor de deshidrofluoración para formar HFC-1243zf. El destilado de la columna 110, retirado por la corriente 130, contiene esencialmente todo el agente separador y HF en las alimentaciones 100 y 190 de la columna y, opcionalmente, algo de HFC-254eb o HFC-254fb y/o HFC-1243zf. Esta primera corriente 130 de destilado es condensada por el condensador 140 para formar la corriente 150, que se mezcla después con la corriente 250 de destilado condensado de la segunda columna de destilación y, cuando se requiera, se añade agente separador de nueva aportación adicional por la corriente 260. Esta corriente combinada es subenfriada por el enfriador 160 y enviada por la corriente 170 al decantador 180 donde se separa en fracciones líquidas rica en agente separador y rica en HF, separadas, que se retiran por las corrientes 190 y 200, respectivamente. La mayoría del HFC-254eb o HFC-254fb y HFC-1243zf está presente en la división del decantador en la fracción de la fase rica en agente separador. La fracción rica en agente separador se alimenta a la primera columna 110 de destilación por la corriente 190. La fracción rica en HF del decantador se alimenta por la corriente 200 a una segunda columna 210 de destilación que contiene 8 etapas teóricas y que se hace funcionar en condiciones de tal modo que se produzca una corriente de cola de HF esencialmente libre de HFC-254eb o HFC-254fb, HFC-1243zf, y agente separador y se retira por la corriente 220. El destilado de la columna 210, retirado por la corriente 230 y que contiene esencialmente todo del HFC-254eb o HFC-254fb, HFC-1243zf, y agente separador presente en la alimentación de la columna (corriente 200) más el HF no recuperado en la corriente 220 de producto, es condensado por el condensador 240 y retirado por la corriente 250. La corriente 250 de destilado condensado se combina tanto con la corriente 150 de destilado condensado de la primera columna como, cuando se requiera, con agente separador de nueva aportación, añadido por la corriente 260, después se enfría y se alimenta al decantador para separación adicional.

En una realización, los agentes separadores para la separación de HF de HFC-1243zf y HFC-254eb y/o HFC-254fb incluyen: metano, etano, etileno, acetileno, vinilacetileno, propano, propileno, propino, ciclopropano, ciclopropeno, propadieno, cloruro de metilo (CH₃Cl), diclorodifluorometano (CFC-12), 2-cloro-1,1,2-trifluoroetileno, cloropentafluoroetano (CFC-115), 2-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (CFC-1215xc), 2-cloro-1,1-difluoroetileno (HCFC-1122), 1,1,2-trifluoroetileno (HFC-1123), 1,1-difluoroetileno (HFC-1132a), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf), hexafluoroetano (PFC-116), octafluoropropano (PFC-218), 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butino (PFBY-2), hexafluoropropileno (HFP, PFC-1216), hexafluorociclopropano (PFC-C216), trifluorometil-difluorometil éter (CF₃OCHF₂, HFOC-125E), 1,1-difluorodimetil éter, tetrafluorodimetiléter (HFOC-134E), difluorometil metil éter (CHF₂OCH₃, HFOC-152aE), pentafluoroetil metil éter, HFPO, cloro (Cl₂), hexafluoroacetona, PMVE (perfluorometilviniléter), PEVE (perfluoroetilviniléter), y mezclas de los mismos.

En otra realización, el agente separador que es eficaz para la separación de HF de HFC-1243zf y HFC-254eb y/o HFC-254fb comprende propano.

Ejemplos

Los conceptos descritos en la presente memoria se describirán con más detalle en los siguientes ejemplos, que no limitan el alcance de la invención descrita en las reivindicaciones.

Ejemplo 1

Este ejemplo muestra una manera en la que se puede separar HF de HFC-1243zf y HFC-254fb por destilación azeotrópica usando un agente separador añadido. La composición de la mezcla de alimentación es igual a la que se podría obtener de un reactor de deshidrofluoración que se hace funcionar con conversión parcial, es decir, que contiene cantidades equimolares de HF y HFC-1243zf y cualquier HFC-254fb sin reaccionar.

Con referencia ahora a la Figura 1, se alimenta una corriente que comprende HF, HFC-1243zf, y HFC-254fb a la tercera etapa desde la parte superior de una primera columna 110 de destilación por la corriente 100. Una corriente rica en agente separador también se alimenta a esta columna por la corriente 190. En este ejemplo, se usa propano como el agente separador.

La columna 110 contiene 19 etapas teóricas y se hace funcionar en condiciones que causen que HF se destile por la cabeza con el agente separador debido a la influencia del azeótropo de HF/propano. Se alimenta suficiente propano a esta primera columna por la corriente 190 de tal modo que HFC-1243zf y HFC-254fb se pueden obtener esencialmente libres de propano y HF como las colas de la columna 110 por la corriente 120. El HFC-1243zf y HFC-254fb en la corriente 120 se pueden separar después opcionalmente entre sí por destilación convencional y el HFC-254fb se recicla opcionalmente de vuelta a un reactor de deshidrofluoración para formar HFC-1243zf. El destilado de la columna 110, retirado por la corriente 130, contiene esencialmente todo el propano y HF en las alimentaciones

100 y 190 de la columna y, opcionalmente, algo de HFC-254fb y HFC-1243zf. Esta primera corriente 130 de destilado se condensa por el condensador 140 para formar la corriente 150, que se mezcla después con la corriente 250 destilada condensada de la segunda columna de destilación y, cuando se requiera, propano de nueva aportación adicional añadido por la corriente 260. Esta corriente combinada es sub-enfriada por el enfriador 160 y enviada por la corriente 170 al decantador 180 donde se separa en fracciones líquidas rica en agente separador y rica en HF separadas que se retiran por las corrientes 190 y 200, respectivamente. La mayoría del HFC-254fb y HFC-1243zf presentes en el reparto del decantador en la fracción de fase rica en propano. La fracción rica en HF del decantador se alimenta por la corriente 200 a una segunda columna 210 de destilación que contiene 8 etapas teóricas y que se hace funcionar en condiciones de manera que una corriente de cola de HF esencialmente libre de HFC-254fb, HFC-1243zf, y el propano es producido y retirado por la corriente 220. El destilado de la columna 210, retirado por la corriente 230 y que contiene esencialmente todo el HFC-254fb, HFC-1243zf, y propano presente en la corriente 200 más el HF no recuperado en la corriente 220 de producto, tiene una composición que se aproxima al azeótropo HF/HFC-1243zf, y se condensa por el condensador 240 y se retira por la corriente 250. La corriente 250 de destilado condensada se combina tanto con la corriente 150 de destilado condensada de la primera columna como, cuando se requiera, con agente separador de nueva aportación, añadido por la corriente 260, después se enfría y se alimenta al decantador para separación adicional.

Los datos de la Tabla 1 se obtuvieron por cálculo usando propiedades termodinámicas medidas y calculadas.

TABLA 1

Componente o variable	Alimentación	Cola primera col.	Primer dest.	Fase rica en propano	Fase rica en HF	Cola segunda col.	Segundo dest.
Corriente N°	100	120	130	190	200	220	230
HF, % en peso	5,2	<1 ppm	3,6	0,5	60,8	100	51,9
HFC-254fb, % en peso	70,1	73,9	0,4	0,4	0,2	<1 ppm	0,3
HFC-1243zf, % en peso	24,7	26,1	62,8	64,7	37,4	<1 ppm	45,9
Propano, % en peso	0	<1 ppm	33,2	34,3	1,6	<1 ppm	1,9
Temp., °C	30,0	69,6	18,9	-30,0	-30,0	88,9	72,8
Pres., psia	116	116	115	115	115	116	115
Pres., kPa	800	800	793	793	793	800	793

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para separar HFC de una mezcla que comprende HFC-1243zf, HF y al menos uno de HFC-254fb o HFC-254eb, comprendiendo dicho procedimiento:
 - 5 a. añadir un agente separador a la mezcla que comprende HFC-1243zf, HF, y al menos uno de HFC-254fb o HFC-254eb, formándose así una segunda mezcla;
 - b. destilar dicha segunda mezcla en una primera etapa de destilación para formar una primera composición de destilado que comprende HF y agente separador, y una primera composición de cola que comprende HFC-1243zf y al menos uno de HFC-254fb o HFC-254eb;
 - 10 c. condensar dicha primera composición de destilado para formar dos fases líquidas, siendo (i) una fase rica en agente separador, y (ii) una fase rica en HF; y
 - d. reciclar la fase rica en agente separador de vuelta a la primera etapa de destilación.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además alimentar la fase rica en HF a una segunda etapa de destilación y formar una segunda composición de destilado que comprende un azeótropo de agente separador y HF y una segunda composición de cola que comprende HF esencialmente libre de agente separador.
- 15 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho agente separador se selecciona del grupo que consiste en:
 - a. agentes separadores hidrocarbonados que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: metano, etano, etileno, acetileno, vinilacetileno, propano, propileno, propino, ciclopropano, ciclopropeno, propadieno, n-butano, isobutano, 1-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno, 2,2-dimetilpropano, cis-2-buteno, trans-2-buteno, 1-butino, n-pentano, isopentano, neopentano, ciclopentano, 1-penteno, 2-penteno, y mezclas de los mismos;
 - 20 b. agentes separadores clorocarbonados seleccionados del grupo que consiste en cloruro de metileno, cloruro de metilo, y mezclas de los mismos;
 - c. agentes separadores clorofluorocarbonados (CFC) que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: diclorodifluorometano (CFC-12), 2-cloro-1,1,2-trifluoroetileno, cloropentafluoroetano (CFC-115), 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (CFC-114), 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (CFC-114a), 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (CFC-113), 1,1,1-tricloro-2,2,2-trifluoroetano (CFC-113a), 1,1,2-tricloro-1,2,3,3,3-pentafluoropropano (CFC-215bb), 2,2-dicloro-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (CFC-216aa), 1,2-dicloro-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (CFC-216ba), 2-cloro-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (CFC-217ba), 2-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (CFC-1215xc), y mezclas de los mismos;
 - 30 d. agentes separadores hidroclorofluorocarbonados (HCFC) que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: diclorofluorometano (HCFC-21), 1,1-dicloro-3,3,3-trifluoroetano (HCFC-123), 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano (HCFC-124), 1-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (HCFC-124a), 2-cloro-1,1,1-trifluoroetano (HCFC-133a), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 2-cloro-1,1-difluoroetileno (HCFC-1122), y mezclas de los mismos;
 - 35 e. agentes separadores hidrofluorocarbonados (HFC) que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: 1,1,2-trifluoroetileno (HFC-1123), 1,1-difluoroetileno (HFC-1132a), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf), y mezclas de los mismos.
 - f. agentes separadores perfluorocarbonados (PFC) que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: hexafluoroetano (PFC-116), octafluoropropano (PFC-218), 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butino (PFBY-2), hexafluoropropileno (HFP, PFC-1216), hexafluorociclopropano (PFC-C216), octafluorociclobutano (PFC-C318), decafluorobutano (PFC-31-10, cualquier isómero o isómeros), 2,3-dicloro-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (PFC-1316mxx), octafluoro-2-buteno (PFC-1318my, cis y trans), hexafluorobutadieno (PFC-2316), y mezclas de los mismos.
 - 40 g. agentes separadores de fluoroéter que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: trifluorometil-difluorometil éter (CF₃OCHF₂, HFOC-125E), 1,1-difluorodimetil éter, tetrafluorodimetiléter (HFOC-134E), difluorometil metil éter (CHF₂OCH₃, HFOC-152aE), pentafluoroetil metil éter, y mezclas de los mismos; y
 - h. al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en HFPO (óxido de hexafluoropropileno), SF₆, cloro, hexafluoroacetona, PMVE (perfluorometilviniléter), PEVE (perfluoroetilviniléter), y mezclas de los mismos.
- 50 4. Uso de un agente separador para separar HF de una mezcla que comprende HFC-1243zf, HF, y al menos uno de HFC-254fb o HFC-254eb.

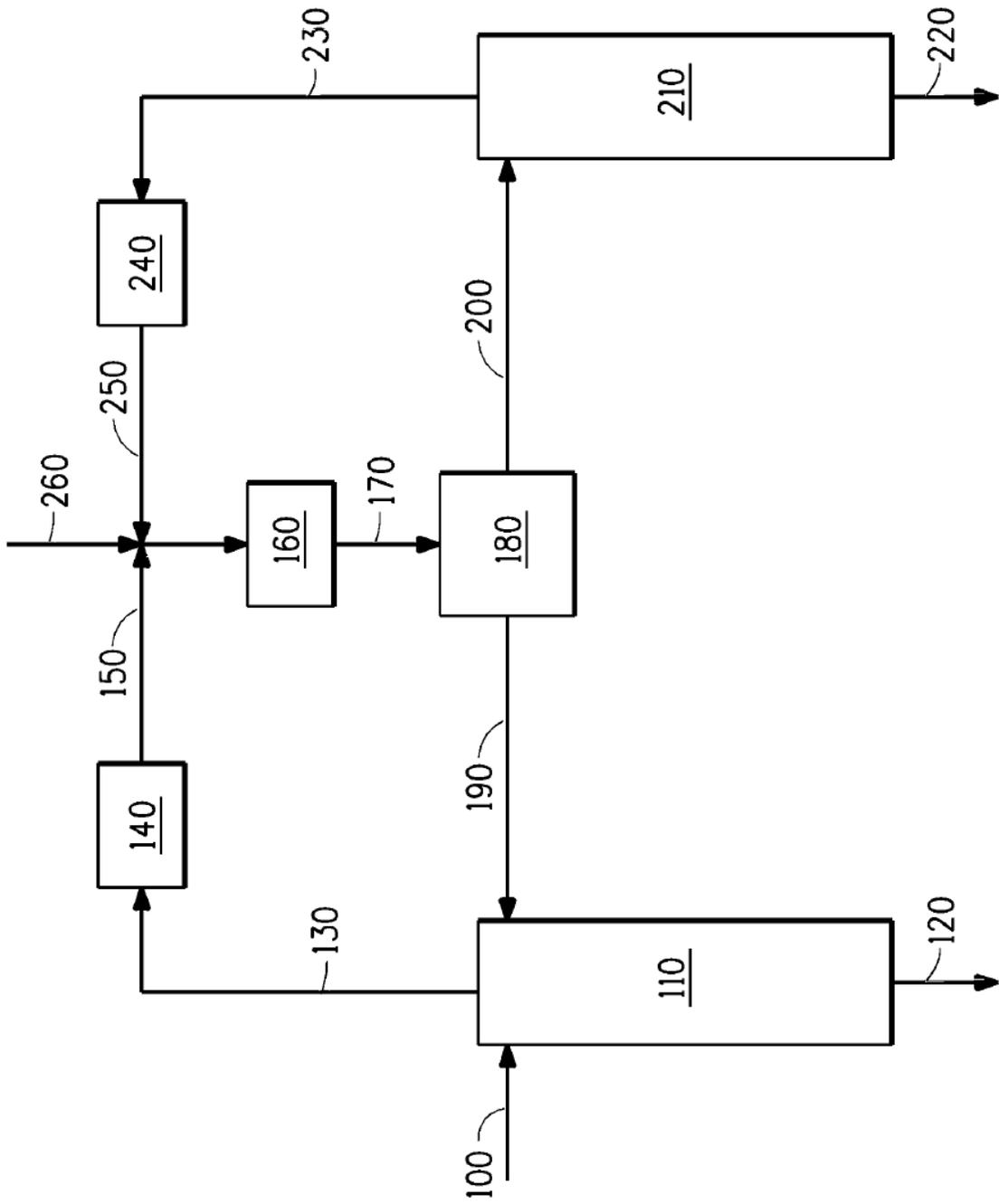


FIG.1